



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 100 59 520 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 01 B 39/00**

②① Aktenzeichen: 100 59 520.0  
②② Anmeldetag: 30. 11. 2000  
④③ Offenlegungstag: 17. 5. 2001

DE 100 59 520 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder:  
Universität Karlsruhe (TH), 76131 Karlsruhe, DE

⑦② Erfinder:  
Kraushaar-Czarnetzki, Bettina, 76229 Karlsruhe, DE;  
Mäurer, Torsten, 76131 Karlsruhe, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Abtrennung von Zeolith-Kristallen aus Flüssigkeiten

⑤⑦ Die Abtrennung von kleinen Zeolith-Kristallen aus wässrigen Solen oder Suspensionen bereitet oft erhebliche technische Schwierigkeiten. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Zeolithen, das sich dadurch auszeichnet, daß die Zeolith-Kristalle in größere Feststoffteilchen überführt werden. Die größeren Feststoffteilchen lassen sich effizienter aus der Suspension abtrennen als die sonst vorhandenen kleinen Feststoffteilchen oder Einzelkristalle. Das Zusammenballen der Zeolith-Kristalle kann rückgängig gemacht werden.

DE 100 59 520 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren entsprechend dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Zeolithe werden technisch durch Kristallisation in wässrigem Milieu hergestellt. Auch bei ihrer weiteren Verarbeitung, beispielsweise zu Katalysatoren oder Adsorbentien, werden sie häufig in Wasser oder in wässrigen Lösungen suspendiert. Die Abtrennung von Zeolith-Kristallen aus Flüssigkeit ist somit ein essentieller Verfahrensschritt, der mindestens einmal, in der Regel jedoch mehrmals bei der Herstellung und Verarbeitung eines Zeolithes erfolgt. Die üblichen, zum Stand der Technik gehörenden Methoden der fest-flüssig Trennung sind die Sedimentation, häufig unter Anwendung von Zentrifugalkräften (Zentrifugation), sowie die Filtration.

Es ist bekannt, daß sowohl die Sedimentationsgeschwindigkeit als auch die Filtriergeschwindigkeit sehr stark vom Teilchendurchmesser des Feststoffes abhängen. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist direkt proportional zum Quadrat des Teilchendurchmessers. Bei der Filtration nimmt die Geschwindigkeit mit der Durchlässigkeit von Filtermaterial und darauf abgeschiedenen Teilchen zu. Je kleiner die Teilchen sind, desto dichter wird der Kuchen und desto geringer ist seine Durchlässigkeit für die abzutrennende Flüssigkeit.

Die Größe beziehungsweise die Größenverteilung von synthetischen Zeolith-Kristallen hängt von den Synthesebedingungen ab. Bei technisch hergestellten Zeolith-Pulvern liegen die äquivalenten Kristall-Durchmesser jedoch häufig unterhalb von 2 µm. Für bestimmte Anwendungen von Zeolithen in der Katalyse werden oft sogar noch kleinere Kristalle mit äquivalenten Durchmessern von weniger als 500 nm bis hin zu kolloidalen Abmessungen von weniger als 100 nm gewünscht. Die Abtrennung solcher kleinen Kristalle aus ihrer Mutterlauge, aus Wasch- oder Ionenauschflüssigkeiten bereitet erhebliche Schwierigkeiten. Sie ist entweder mit großem Zeitaufwand oder mit großem apparativen Aufwand verbunden. In vielen Fällen ist die Abtrennung durch Filtration selbst bei Anlegen großer Druckdifferenzen zwischen Trübe und Filtrat gar nicht mehr möglich, weil das Filtermaterial verstopft. Beim Einsatz hochleistungsfähiger Zentrifugen dagegen werden die realisierbaren Durchsätze um so geringer, je schwieriger die Trennaufgabe ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, mit einer einfachen und reversiblen Methode die äquivalenten Teilchen-Durchmesser von Zeolithen in wässriger Flüssigkeit zu vergrößern, so daß die Abtrennung der Zeolith-Teilchen erleichtert beziehungsweise beschleunigt wird, ohne dabei ihre chemische Zusammensetzung oder Kristallstruktur nachhaltig zu verändern.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruches 1 gelöst.

Durch den Zusatz von Ionen gemäß Anspruch 1 im sauren Milieu wird erreicht, daß sich die Zeolith-Kristalle zu Agglomeraten zusammenballen. Der äquivalente Durchmesser der Feststoffteilchen wird dadurch vergrößert. Die Geschwindigkeit der Sedimentation oder der Filtration in Trennapparaten kann erheblich erhöht werden, oder es können einfachere und kostengünstigere Trennapparate eingesetzt werden.

Häufig wird bei schwierigen fest-flüssig Trennungen zugunsten der Zeitersparnis ein Verlust an kleinsten Partikeln in Kauf genommen. Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Effizienz der Feststoff-Abtrennung allgemein erhöht und insbesondere die Ausbeute an kleinsten Kristallen verbessert werden kann. Gerade die kleinsten Kristalle lassen sich nämlich sehr gut mit dem Verfahren nach Anspruch 1 agglomerieren.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Sol oder in der Suspension befindliche, gelöste Salz verbleibt zum überwiegenden Teil in der abgetrennten Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit kann erneut zum Agglomerieren von Zeolith-Kristallen verwendet werden. Sollten kleine Mengen des Salzes oder seiner Bestandteile an den Zeolith-Kristallen haften bleiben, so können sie rückstandsfrei durch Kalzinieren entfernt werden. Das Kalzinieren von Zeolithen ist eine zum Stand der Technik gehörende Methode der Aktivierung, bei der die Poren des Zeolithen von Kristallwasser oder von eingeschlossenen organischen Templaten, die bei vielen Zeolithen zur Synthese benötigt werden, entfernt werden. Das Entfernen von eventuell vorhandenen Salzresten auf den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren abgetrennten Zeolith-Kristallen kann unter den üblichen, dem Fachmann bekannten Kalzinierungsbedingungen erfolgen und stellt in der Regel keinen zusätzlichen Verfahrensschritt in der Herstellung und Verarbeitung eines Zeolith-Pulvers dar.

Als einen besonderen Vorteil der Erfindung wird angesehen, daß das Salz von den Zeolith-Kristallen rückstandsfrei durch Umwandlung in flüchtige Verbindungen entfernt werden kann, denn es ist nicht erwünscht, daß Zeolithe, insbesondere, wenn sie zu Katalysatoren verarbeitet werden sollen, durch das Verfahren der Abtrennung in ihrer chemischen Zusammensetzung nachhaltig verändert werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das Zusammenballen der Zeolith-Kristalle rückgängig gemacht werden kann, indem der der pH der Flüssigkeit auf Werte größer als 7 erhöht oder die Konzentration des Salzes erniedrigt wird.

Die Erfindung wird nun anhand von 7 Beispielen erläutert.

#### Beispiel 1

Zu einer Suspension bestehend aus 1 Gramm Zeolithkristallen in 1 Liter demineralisiertem Wasser wird soviel Salz zugegeben, daß sich nach seiner vollständigen Auflösung eine Konzentration von 0,1 mol/l ergibt. Anschließend wird mit verdünnter Natronlauge oder mit verdünnter Salzsäure ein pH-Wert eingestellt und der mittlere Durchmesser der Zeolith-Teilchen in der Suspension mit Hilfe der Laser-Doppler Anemometrie in einem Master Sizer (Hersteller: Malvern) bestimmt.

Der suspendierte Zeolith ist ein ZSM-5 (TUPAC-Strukturcode: MFI) mit einem Si/Al-Verhältnis von 40 in der templathaltigen Form. Das Templat ist Tetrapropylammonium. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen geht hervor, daß der mittlere Durchmesser der nahezu kugelförmigen Kristalle 650 nm beträgt. Das zugesetzte Salz ist Ammoniumformiat. Tabelle 1 zeigt die mittleren Durchmesser der Zeolith-Teilchen nach Salzzusatz bei drei verschiedenen pH-Werten.

Tabelle 1

eingestellter pH-Wert (→)	3	5	6,5
mittlerer Teilchendurchmesser (→)	1200 nm	6500 nm	1500 nm

Beispiel 2

Es werden mit dem gleichen Zeolith Suspensionen hergestellt und vermessen wie in Beispiel 1, aber anstelle von Ammoniumformiat wird nun Ammoniumacetat als Salz zugegeben. Tabelle 2 zeigt die mittleren Teilchendurchmesser bei drei verschiedenen pH-Werten.

Tabelle 2

eingestellter pH-Wert (→)	3	5	6,5
mittlerer Teilchendurchmesser (→)	1300 nm	7000 nm	1500 nm

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

Es werden mit dem gleichen Zeolith Suspensionen hergestellt und vermessen wie in Beispiel 1, aber es wird kein Salz zugegeben. Die Teilchendurchmesser in Abwesenheit von Salzzusatz sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

eingestellter pH-Wert (→)	3	5	6,5
mittlerer Teilchendurchmesser (→)	650 nm	2500 nm	1100 nm

Beispiel 4

Es werden mit dem gleichen Zeolith Suspensionen hergestellt und vermessen wie in Beispiel 1, aber der Zeolith wird zuvor kalziniert, so daß er im templattfreien Zustand vorliegt. Tabelle 4 zeigt die mittleren Teilchendurchmesser bei drei verschiedenen pH-Werten.

Tabelle 4

eingestellter pH-Wert (→)	1	3	4
mittlerer Teilchendurchmesser (→)	6800 nm	1200 nm	900 nm

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

Es werden mit dem gleichen templattfreien Zeolith Suspensionen hergestellt und vermessen wie in Beispiel 4, aber es wird kein Salz zugegeben. Die Teilchendurchmesser in Abwesenheit von Salzzusatz sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

eingestellter pH-Wert (→)	1	3	4
mittlerer Teilchendurchmesser (→)	650 nm	650 nm	650 nm

## Beispiel 6

Es werden Suspensionen hergestellt und vermessen wie in Beispiel 1, aber der suspendierte Zeolith ist Beta (IUPAC-Strukturcode: \*BEA) mit einem Si/Al-Verhältnis von 60 in der templathaltigen Form. Das Templat ist Tetraethylammonium. Aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen geht hervor, daß der mittlere Durchmesser der nahezu kugelförmigen Kristalle 80 nm beträgt. Tabelle 6 zeigt die mittleren Durchmesser der Zeolith-Teilchen nach Salzzusatz bei drei verschiedenen pH-Werten.

Tabelle 6

eingestellter pH-Wert (→)	2	4,5	6,5
mittlerer Teilchendurchmesser (→)	1200 nm	4800 nm	1500 nm

## Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß)

Es werden mit dem gleichen Zeolith Beta Suspensionen hergestellt und vermessen wie in Beispiel 6, aber es wird kein Salz zugegeben. Die Teilchendurchmesser in Abwesenheit von Salzzusatz sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7

eingestellter pH-Wert (→)	2	4,5	6,5
mittlerer Teilchendurchmesser (→)	140 nm	750 nm	90 nm

Die dargestellten Beispiele zeigen deutlich, daß der Zusatz eines Salzes mit den Merkmalen nach Anspruch 1 eine Vergrößerung der mittleren Teilchendurchmesser bewirkt. Durch die Vergrößerung der mittleren Teilchendurchmesser ist es möglich, Zeolith-Kristalle besser aus der Flüssigkeit abzutrennen, indem beispielsweise die Sedimentationsgeschwindigkeit oder die Filtrationsgeschwindigkeit erhöht werden kann. Die Beispiele zeigen auch, daß die Wirkung der Salzzugabe in einem bestimmten pH-Bereich, der bei allen Zeolithen unter pH = 7 liegt, besonders groß ist. Der für die Agglomeration günstigste pH-Wert liegt bei templatfreien Zeolithen, die Gitter-Aluminium enthalten (Si/Al < 500), im Bereich zwischen pH = 0 und pH = 4, vorzugsweise im Bereich zwischen pH = 0,5 und pH = 3. Der für die Agglomeration günstigste pH-Wert liegt bei templathaltigen Zeolithen, die Gitter-Aluminium enthalten (Si/Al < 500), im Bereich zwischen pH = 1 und pH = 6, vorzugsweise im Bereich zwischen pH = 1,5 und pH = 5,5. Bei Zeolithen, die nur sehr wenig oder kein Gitter-Aluminium enthalten, liegt der für die Agglomeration günstigste pH-Wert im Bereich zwischen pH = 3 und pH = 6,5, vorzugsweise im Bereich zwischen pH = 4,5 und pH = 6,5.

Es wird darauf hingewiesen, daß die in den erfindungsgemäßen Beispielen angegebenen Mengen nicht einschränkend aufzufassen sind. Beispielsweise ist die Konzentration der Zeolithe in den Beispielen nur darum niedrig gewählt worden, weil die Meßtechnik zur Teilchengrößenbestimmung bei hohen Konzentrationen ungenaue Ergebnisse liefert oder versagt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber ohne Weiteres auf Sole oder Suspensionen mit höheren Zeolith-Gehalten angewandt werden. Die Wirksamkeit des Verfahrens nimmt sogar mit dem Zeolith-Gehalt zu, was mit dem bloßen Auge an der beschleunigten Klärung der Flüssigkeit durch Absinken der agglomerierten Zeolith-Kristalle erkennbar ist.

Die in den Beispielen gemachten Angaben zur Salzzugabe sind ebenfalls nicht einschränkend aufzufassen. Die Menge ist beispielsweise frei wählbar. Die Wirkung nimmt jedoch zu, je mehr zugesetzt wird. Mit zunehmender Salzmenge wird der pH-Bereich, in dem die Kristalle agglomerieren können, verbreitert und es können außerdem größere Agglomerate gebildet werden. Auch die Art der Salzzugabe wird in den angegebenen Beispielen nicht in einschränkender Weise dargestellt. Die Erfindung schließt beispielsweise auch ein Verfahren ein, bei dem sich bereits ein Bestandteil des Salzes nach Anspruch 1 im Sol oder in der Suspension befindet und nur der andere Bestandteil in geeigneter Form zugesetzt wird. Beispielsweise werden viele Zeolithe mit Hilfe von Templaten synthetisiert. Zu den meist verwendeten Templaten gehören organische Ammonium-Ionen, die einen erfindungsgemäßen kationischen Bestandteil des Salzes nach Anspruch 1 darstellen können. Wenn sich nach der Kristallisation des Zeolithes noch ein Teil dieser Kationen in der Mutterlauge befindet, weil sie, was häufig der Fall ist, im Überschuß eingesetzt wurden, so kann das Verfahren nach Anspruch 1 auch so durchgeführt werden, daß nur eine Carbonsäure zugesetzt wird, die in der Flüssigkeit durch Dissoziation den anionischen Bestandteil des Salzes nach Anspruch 1 bildet.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Zeolith-Kristallen aus wässrigen Solen oder Suspensionen durch Sedimentation, Zentrifugation oder Filtration, **dadurch gekennzeichnet**, daß vor der Trennung ein wasserlösliches Salz oder Stoffe zugesetzt werden, die die Bestandteile eines solchen Salzes in der Flüssigkeit freisetzen, und daß ein pH-Wert von höchstens 6,5 eingestellt wird, so daß sich die Zeolith-Kristalle zu größeren Feststoff-Teilchen zusammenballen, wobei das wasserlösliche Salz so beschaffen ist, daß seine Rückstände auf den abgetrennten Zeolith-Kristallen durch Kalzinieren nach einem dem Stand der Technik gemäßen Verfahren in flüchtige Verbindungen umgesetzt

werden können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen und anionischen Bestandteile des wasserlöslichen Salzes gemeinsam in Form eines Feststoffes oder in Form einer reinen Flüssigkeit oder in Form einer Lösung zugesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen und anionischen Bestandteile des wasserlöslichen Salzes getrennt oder nicht gleichzeitig zugesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Salz die Zusammensetzung  $K_xA$  hat, wobei das Kation K ein Ammonium-Ion vom Typ  $[N^+R^1R^2R^3R^4]^+$  ist, in dem jeder der Liganden  $R^1, R^2, R^3$  und  $R^4$  ein Wasserstoffatom H oder eine Alkylgruppe  $C_nH_{2n+1}$ , mit einer Kettenlänge  $n \geq 1$  darstellt, und A das Anion einer Mono-, Di-, Tri- oder Polycarbonsäure mit  $x \geq 1$  Carboxylatgruppen ist.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Salz Ammoniumformiat ( $NH_4OOCH$ ), Ammoniumacetat ( $NH_4OOCCH_3$ ) oder Ammoniumpropionat ( $NH_4OOCCH_2CH_3$ ) ist.

6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Abtrennung eines templatfreien Zeolithes, der Gitter-Aluminium in einem atomaren Verhältnis Si/Al von höchstens 500 enthält, der pH des Sols oder der Suspension auf einen Wert zwischen pH = 0 und pH = 4, vorzugsweise auf einen Wert zwischen pH = 0,5 und pH = 3 eingestellt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß für die Abtrennung eines templathaltigen Zeolithes, der Gitter-Aluminium in einem atomaren Verhältnis Si/Al von höchstens 500 enthält, der pH des Sols oder der Suspension auf einen Wert zwischen pH = 1 und pH = 6, vorzugsweise auf einen Wert zwischen pH = 1,5 und pH = 5,5 eingestellt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß für die Abtrennung eines Zeolithes, der kein Gitter-Aluminium oder nur so wenig davon enthält, daß das atomare Verhältnis Si/Al größer als 500 ist, der pH des Sols oder der Suspension auf einen Wert zwischen pH = 3 und pH = 6,5, vorzugsweise auf einen Wert zwischen pH = 4,5 und pH = 6,5 eingestellt wird.

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert durch die Hydrolyse des zugesetzten Salzes, durch Änderung der Wassermenge, durch Säure- oder Basenzusatz, oder durch Kombination von zwei oder mehr der genannten Methoden eingestellt wird.